

XP-002210696

AN - 1976-45071X [24]

A - [001] 012 04- 055 056 059 062 063 075 100 134 143 144 229 231 235 248
308 310 431 433 435 442 443 477 506 509 524 546 597 600 658 659 684
688 721 725 726

CPY - CANO

DC - A89 F09 G08 P84 S06

FS - CPI;GMPI;EPI

IC - G03G5/10

MC - A08-R01 A12-L05 F05-A06B G06-A07

PA - (CANO) CANON KK

PN - JP51014893B B 19760513 DW197624 000pp

PR - JP19700006124 19700123

XIC - G03G-005/10

AB - J76014893 The matl. is paper or plastic film coated with an electroconductive layer consisting of 100 pts. wt. of quat. ammonium polymer and 15-90 pts. wt. of powdery filler. The quat. ammonium polymers used include polyvinylbenzyl trimethylammonium chloride, poly(N,N-dimethyl-3'5-methylene)-piperidium chloride, polyvinyl trimethylammonium chloride etc. The fillers used include silica, alumina, talc, diatomaceous earth, starch, BaSO₄, CaCO₃, MgCO₃, ZnO, TiO₂, etc. They are used in fine, spherical particles of 0.5-18 μ , The coated surface shows strong adhesion to org. photoconductive coating applied therein, and retains resistivity of <1010 Ω .cm even at R.H=30%.

IW - SUPPORT USEFUL ELECTRO PHOTOGRAPH CONTAIN LAYER QUATERNARY AMMONIUM
POLYMER POWDER FILL SILICA

IKW - SUPPORT USEFUL ELECTRO PHOTOGRAPH CONTAIN LAYER QUATERNARY AMMONIUM
POLYMER POWDER FILL SILICA

NC - 001

OPD - 1970-01-23

ORD - 1976-05-13

PAW - (CANO) CANON KK

TI - Support matl useful in electro photography - contg a layer of quat ammonium polymer and powdery filler eg silica



(2,000円)

特許願

昭和49年7月

特許庁長官 齊藤英雄 殿

1. 発明の名称 **精製亜硫酸ナトリウムの製造法**
2. 発明者 **富山県高岡市関本町267**
氏名 **木原 泰之 (他4名)**

3. 特許出願人
住所 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
氏名 (430) 日本曹達株式会社

4. 代理人 **伊藤 晴之 (他1名)**
〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
日本曹達株式会社内
電話 (211) 2111

添付書類の目録

(一) 出願補充請求書	1通
(1) 明細書	1通
(2) 図面	1通
(3) 委任状	1通
(4) 願書調本	1通

49-086724

明細書

1. 発明の名称

精製亜硫酸ナトリウムの製造法

2. 特許請求の範囲

排煙脱硫により生成した不純亜硫酸ナトリウムのアルカリ性水溶液を H_2O_2 液を冷却して亜硫酸ナトリウムの7水塩を析出させ、該亜硫酸ナトリウムの7水塩を水に溶解あるいは懸濁させた後濃縮し無水亜硫酸ナトリウムを析出させることを特徴とする精製亜硫酸ナトリウムの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は排煙脱硫により生成する不純亜硫酸ナトリウムから精製亜硫酸ナトリウムを製造する方法に関するものである。

近年 SO_2 公害問題から重油燃焼排ガス中の SO_2 濃度を減少する事が義務づけられてきた。これに対処する方法として、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、または亜硫酸ナトリウム等のアルカリ性水溶液に排

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 51-14893

④ 公開日 昭51. (1976) 2.5

② 特願昭 49-86722

② 出願日 昭49. (1974) 7.29

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

6816 41
7305 4A
7404 4A

② 日本分類

15 C311
13(7)A11
13(7)B611

⑤ Int. Cl?

C01D 5/16
B01D 53/34

ガス中の SO_2 または SO_3 を吸収させ除去する方法がある。これらの方法においては亜硫酸ナトリウムが結晶または水溶液の形で副生するが、この副生亜硫酸ナトリウム中には、不純物として硫酸ナトリウム、鉄、ニッケルおよびバナジウム等の重金属並びに未燃焼炭素質を相当多量に含み、限定された用途にしか使用できない。更に水酸化ナトリウム源として、隔膜法水酸化ナトリウムの使用が不可避な今日において、50%水酸化ナトリウム中に約1%含有される塩化ナトリウムの混入が避けられず、これだけで JIS 規格、例えば JIS K-1419 の1号を達成することができなくなる。排煙脱硫により副生する、硫酸ナトリウムを含有する不純な亜硫酸ナトリウムを、通常の加熱蒸発再結晶法で処理しても、亜硫酸ナトリウムは $x\text{Na}_2\text{SO}_3 - y\text{Na}_2\text{SO}_4 - z\text{H}_2\text{O}$ の形で種々の複塩を形成するため、精製亜硫酸ナトリウムを得ることは全く不可能である。例えば5%の硫酸ナトリウムを含有する亜硫酸ナトリウムを加熱蒸発により再結晶し

ても、5%に近い硫酸ナトリウムを含有する亜硫酸ナトリウムが得られるにすぎず、殆んど精製されない。

本発明者は、排煙脱硫により副生する、硫酸ナトリウムを含有する不純な亜硫酸ナトリウムの精製において、亜硫酸ナトリウムの水溶液における転移温度34℃より低い温度においては、精製効果が著しく増大すること、更には、冷却による晶析と蒸発による晶析とを結合することにより、工業的に有利な精製亜硫酸ナトリウムの製造プロセスが可能であることを見出し、本発明を完成するに至つた。

本発明の目的は、精製の困難な、排煙脱硫により副生する不純な亜硫酸ナトリウムから、精製亜硫酸ナトリウムを連続的に製造する工業的に有利な方法を提供するにあり、副生亜硫酸ナトリウムの有利な利用を可能とすることにより、 SO_2 の除害処理工程を有利なものとするにある。

本発明は、排煙脱硫で生成した不純な亜硫酸ナトリウムのアルカリ性水溶液を μ 過し、 μ 液を

リウムには、一般的には10～15%の硫酸ナトリウムが含有されており、このまま本発明の方法の原料として使用することはできるが、硫酸ナトリウムの含量が低いほど、精製亜硫酸ナトリウムの収率が高くなるので、排煙脱硫工程において酸化防止剤を使用して、亜硫酸ナトリウムの硫酸ナトリウムへの酸化を防止し、硫酸ナトリウムの含量が5%以下の粗亜硫酸ナトリウムを原料とすることが好ましい。

以下に本発明の方法を図面に基いて説明する。排煙脱硫により副生した粗亜硫酸ナトリウムを溶解槽1で水を添加して溶解する。連続運転が開始された後は、この水の代りに亜硫酸ナトリウムの7水塩を晶析分離した母液を循環使用することができる。溶解槽1における亜硫酸ナトリウムの濃度は、硫酸ナトリウムの含量により異なるが、効率よい運転を行うために、なるべく高くすることが好ましい。即ち、亜硫酸ナトリウムの溶解度の最も高い34℃において飽和させるのが好ましい。工業的には30～40℃

冷却して亜硫酸ナトリウムの7水塩を析出させ母液と分離した後、水に溶解あるいは懸濁させた後濃縮し無水亜硫酸ナトリウムを析出させることからなる精製亜硫酸ナトリウムの製造法である。

亜硫酸ナトリウムあるいは水酸化ナトリウムを含有する吸収剤を用いた排煙脱硫により排出される吸収液には亜硫酸水素ナトリウムが含有されているが、これに水酸化ナトリウムを添加することにより、亜硫酸水素ナトリウムは亜硫酸ナトリウムとなり析出する。またこの粗亜硫酸ナトリウムには、 SO_3 の吸収により、または排煙中に混入する酸素による亜硫酸ナトリウムの酸化により生成した硫酸ナトリウムが含有されている。

本発明の方法においては、粗亜硫酸ナトリウムに含有されている硫酸ナトリウムの含量 $[Na_2SO_4/(Na_2SO_4 + Na_2SO_3)]$ が20%以下において効果があり、15%以下において特に効果がある。排煙脱硫により得られる粗亜硫酸ナト

で飽和させる。

溶解液をリーフフィルター2で μ 過する。 μ 過器はリーフフィルターに限らず、一般的な μ 過器を用いることができる。この μ 過工程では、未燃焼炭素質、重油から含有されてくるニッケル、バナジウム、装置の腐食によつて混入してくる鉄、ニッケル等の重金属が水酸化物として μ 別される。重金属の水酸化物を十分に除去するためには溶解槽1において、必要ならば水酸化ナトリウムを添加してPHを9以上、好ましくは10～13に調整しておく。このPHは製品亜硫酸ナトリウムに許容される重金属含量に応じて定めることができる。鉄、バナジウムの除去にはPH9～10で十分であるが、PH10～13にすることはニッケルの除去に特に有効である。例えばPH9～10の場合、製品中に含有されるニッケルは約10PPmであり、PH11では5PPm以下、PH12以上では1PPm以下である。重金属の中でバナジウムはアルカリ性側でも酸性側でも十分な除去は難しいが、

アルカリ性で水酸化鉄と共沈させる事により分離できる、しかもこの鉄の量は少量でよく通常の腐食により混入する程度の量で充分である。

上記では粗亜硫酸ナトリウムを水あるいは循環母液に溶解した後ろ過する方法を説明したが、排煙脱硫工程で得られた、PHの調整された亜硫酸ナトリウムの水溶液をそのままろ過することもできる。

ろ過されたろ液は冷却晶析槽3において、冷水あるいは冷凍機を用いて冷却し、亜硫酸ナトリウムの7水塩を晶析させ遠心分離器4で母液とろ別する。冷却晶析槽における冷却は34℃より低くする必要がある。収率および冷却に要するエネルギーを考慮すると冷却温度は工業的には10°~5℃好ましくは7~8℃である。この晶析、遠心分離工程で硫酸ナトリウム、塩化ナトリウムのほとんどが除去される。

母液の一部は、硫酸ナトリウムを15~30% ($\text{Na}_2\text{SO}_4 / (\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3)$) 含有する亜硫酸ナトリウム水溶液として抜き出し、他の特殊

水亜硫酸ナトリウムを得るためには、7水塩を完全に溶解する事が好ましい。

この溶解液を蒸発晶析槽6において加熱蒸発し、スラリー濃度10~50%、好ましくは25~35%において無水亜硫酸ナトリウムの結晶を成長させる。スラリー濃度が10%より低いと結晶が成長しにくく、また過飽和度が高くなり蒸発晶析槽内壁での結晶析出付着が起り易く好ましくない。50%より高いと蒸発晶析槽内における機械的攪拌が困難となる。析出した結晶は遠心分離器7で母液と分離し、母液は蒸発晶析槽へ戻す。また、蒸発晶析槽の上澄液をオーバーフローさせ、この液を溶解槽5での溶解温度まで冷却し、溶解槽5に循環し亜硫酸ナトリウムの7水塩の結晶の溶解に用いる。

この循環するオーバーフロー液を、冷却した後7水塩結晶の溶解に用いるのは前述した如く、7水塩を完全に溶解させ製品亜硫酸ナトリウムの結晶形外観をよくするためであるが、結晶形外観よりもエネルギー効率をよくしたい場

用途に供し、残りは加温され、不足する水を補って溶解槽1に循環し原料粗亜硫酸ナトリウムの溶解に使用する。また溶解槽1へ戻す循環母液は排煙脱硫工程の吸収液として使用することもできる。

得られた亜硫酸ナトリウムの7水塩は、空气中で放置すると著しく酸化を受け易いのでただちに溶解する必要がある。この溶解には後述する蒸発晶析槽6からオーバーフローする母液を循環使用する。この循環母液には、析出した亜硫酸ナトリウムが混入して来ない事が運転効率を高くするためには好ましく、そのためにはドラフトチューブ型蒸発晶析槽を用いるのが好ましい。しかし、通常の蒸発晶析槽を用い、別に静置槽を設けて上澄液を溶解槽5へ循環してもよい。母液と分離された亜硫酸ナトリウムの7水塩の結晶は、溶解槽5で30分~70℃において飽和濃度で溶解される。濃度は飽和濃度より低くてもよいが効率が低下することとなる。溶解槽5においては、外観的に結晶形のよい無

合は、オーバーフロー液を冷却せずそのまま循環することもできる。以上の如く、蒸発晶析槽の上澄液を循環使用すれば、蒸発工程では亜硫酸ナトリウム7水塩の結晶水のみを蒸発除去すればよい。

本発明は冷却晶析工程と蒸発晶析工程とを工業的に効率よく結合させた方法であり本発明の方法によれば、工業的に有利に、排煙脱硫により副生する不純な亜硫酸ナトリウムから、JISK-1419の1号、JISK-7716、JISK-8061に合格する精製された亜硫酸ナトリウムを製造することができる。

以下、実施例を挙げ本発明の方法を更に詳細に説明する。

実施例1.

排煙脱硫粗亜硫酸ナトリウム1,100gに水3060gを加え、水酸化ナトリウムでPH12にした後、34℃に加温して完全に溶解させた。この飽和溶液をろ過し得られたろ液を攪拌しながら氷水で7℃迄冷却し結晶を析出させ、遠心

分離器で結晶と母液を分離した。分離された亜硫酸ナトリウムの7水塩1080gをただちに水810gに34℃で溶解し、徐々に100℃に昇温して蒸発濃縮した。晶析した結晶は遠心分離器で母液と分離し、無水亜硫酸ナトリウムの結晶170gを得た。排煙脱硫粗亜硫酸ナトリウム、得られた亜硫酸ナトリウムの7水塩および無水亜硫酸ナトリウムを分析したところその組成は第1表の通りであつた。

第 1 表

	Na ₂ SO ₃	Na ₂ SO ₄	H ₂ O	合計	Fe PPM	Ni PPM	V PPM
I	976.7 g 88.8 %	113.3 10.3	9.9 0.9	1100.0 100.0	10	240	21
II	496.7 g 46.0 %	10.8 1.0	572.4 53.0	1080.0 100.0	0.7	<1	<1
III	166.9 g 98.2 %	3.1 1.8	0.0 0.0	170.0 100.0	0.7	1	<1

(注) I …… 排煙脱硫粗亜硫酸ナトリウム
II …… 亜硫酸ナトリウム7水塩
III …… 無水亜硫酸ナトリウム

て無水亜硫酸ナトリウムの結晶317gを得た。亜硫酸ナトリウムの7水塩の結晶、蒸発サイクル循環母液および無水亜硫酸ナトリウムの結晶の組成は第2表の如くであつた。

第 2 表

	Na ₂ SO ₃	Na ₂ SO ₄	NaCl	H ₂ O	合計	Fe PPM	Ni PPM	V PPM
I	394.4 g 92.1 %	23.7 5.5	8.4 2.0	1.9 0.4	428.4 100.0	10	240	21
II	375.8 g 14.1 %	58.6 2.2	18.7 0.7	2211.9 83.0	2665.0 100.0	0.5	5	<1
III	770.2 22.0 %	82.3 2.4	27.1 0.8	2620.4 74.8	3500.0 100.0	<0.5	<5	<1
IV	310.2 g 47.0 %	6.8 1.0	0.1 (192 PPM)	348.1 52.0	660.0 100.0	<0.5	<5	<1
V	858.0 g 20.8 %	41.2 1.0	1.7 (420 PPM)	3224.1 78.2	4125.0 100.0	<0.5	<5	<1
VI	311.0 g 98.1 %	6.0 1.9	0.0 (400 PPM)	0.0 0.0	317.0 100.0	<0.5	<5	<1

実施例 2

排煙脱硫粗亜硫酸ナトリウム428gに水407gと冷却サイクルの循環母液(図面において、遠心分離器4でNa₂SO₃・7H₂Oを分離した母液から、その一部を系外に抜き出した残りの循環母液)2665gを加え、水酸化ナトリウムを加えPHを11にした後、34℃で完全に溶解させ不溶解分を分別した。粗亜硫酸ナトリウム、冷却サイクル循環母液および母液の組成は第2表の如くであつた。

この母液を攪拌しながら氷水で7℃迄冷却し結晶を析出させ、遠心分離器で母液と分離して、亜硫酸ナトリウムの7水塩の結晶660gを得た。

次いでこの7水塩の結晶をただちに蒸発サイクルの循環母液(図面において、蒸発晶析槽6からオーバーフローする循環母液)3465gに34℃で溶解し、徐々に昇温して加えたNa₂SO₃・7H₂Oの結晶水と同量の水を蒸発させた。析出した結晶を遠心分離器で母液と分離し

(注)

I …… 排煙脱硫粗亜硫酸ナトリウム
II …… 冷却サイクル循環母液
III …… 母液
IV …… 亜硫酸ナトリウム7水塩
V …… 蒸発サイクル循環母液
VI …… 無水亜硫酸ナトリウム

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の方法を実施するための概略の工程図である。

1 …… 溶解槽、2 …… リーフファイター、3 …… 冷却晶析槽、
4 …… 遠心分離器、5 …… 溶解槽、6 …… 蒸発晶析槽、
7 …… 遠心分離器、

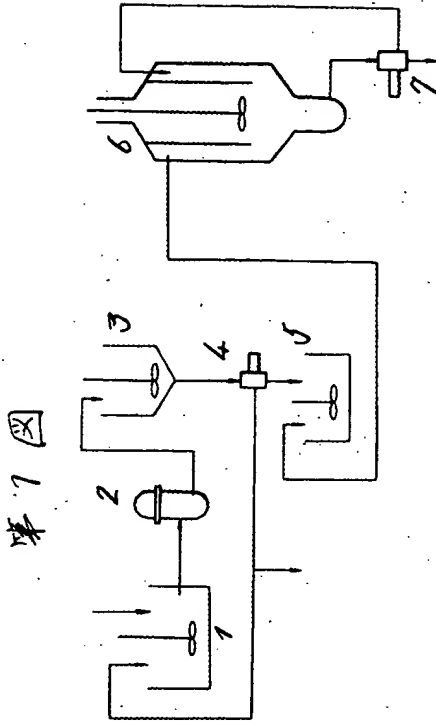
出願人 日本曹達株式会社
代理人 伊 藤 晴 之
横 山 吉 美

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

- (1) 発明者 ^{カカシノムラサキ}
 富山県高岡市野村町 967
 野 虎 芳 太 郎
 富山県新湊市長徳寺 1500
 荒 木 達
 富山県高岡市京町 6-17
 尾 田 一 雄
 富山県高岡市産出市野瀬 832
 宮 川 高 志

(2) 代理人

東京都千代田区大手町2丁目2番1号
 日本曹達株式会社内
 (7125) 横 山 吉 美



手 続 補 正 書

昭和 49 年 9 月 〇 日

特許庁長官 青 藤 英 雄 殿

1. 事件の表示

昭和 49 年特許願第 86722 号

2. 発明の名称

精製亜硫酸ナトリウムの製造法

3. 補正する者

事件との関係 特許出願人

東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号

(430) 日本曹達株式会社

4. 代 理 人

東京都千代田区大手町 2 丁目 2 番 1 号

日本曹達株式会社 内

(6286) 伊 藤 晴 之

(7125) 横 山 吉 美

5. 補正の対象

- (1) 明細書 発明の詳細な説明の欄

(2) 図 面

6. 補正の内容

- (1) 明細書 13 頁、第 2 表の No. 5 の欄、
 直の行の「770.2」を「770.2.5」に訂正
 する。

- (2) 図面の第 1 図を添付の図面第 1 図と差し
 える。

7. 添付書類

図 面

1 通

昭和50年1月11日

特許庁長官 齊 藤 英 雄 殿

1 事件の表示

昭和49年特許願第86722号

2 発明の名称

精製亜硫酸ナトリウムの製造法

3 補正する者

事件との関係 特許出願人

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(430) 日本曹達株式会社

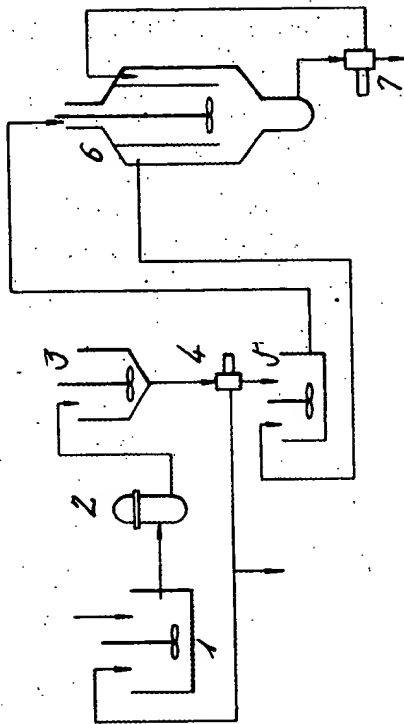
4 代 理 人

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

日本曹達株式会社内

(6286) 伊 藤 晴 之

(7125) 横 山 吉 美



5 補正の対象

明細書 特許請求の範囲の欄
発明の詳細な説明の欄

A 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲の記載を別紙の通りに補正する。
- (2) 明細書13頁、第2表のVの行を次の如く訂正する。

V	547.8g	34.6	1.6	28810	34650	<0.5	<5	<1
	15.8%	1.0	(462ppm)	83.2	100.0			

特許請求の範囲

排煙脱硫により生成した不純亜硫酸ナトリウムのアルカリ性水溶液を濾過し、濾液を冷却して亜硫酸ナトリウムの7水塩を析出させ、該亜硫酸ナトリウムの7水塩を蒸発晶析槽から濾出する上澄液に溶解又は懸濁した後蒸発晶析槽で加熱濃縮し無水亜硫酸ナトリウムを析出させることを特徴とする精製亜硫酸ナトリウムの製造法。